

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59-97528

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 F 7/02

識別記号 庁内整理番号  
7106-4G

③公開 昭和59年(1984)6月5日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④結晶アルミナの製造方法

②特 願 昭58-154742

②出 願 昭58(1983)8月24日

優先権主張 ③1982年8月24日 ③イス(C)  
H)①5029/82-2

②發明者 テイベリウ・ミツラー

スイス国ツエーハー-8200シャ  
ツフハウゼン・ホーレンバウム  
シユトラーセ90

②發明者 ベルンハルト・シュペアズ

ドイツ連邦共和国デー-6720シ  
ュペアー・ペーター・ローゼガ  
ーヴェーク6

②發明者 ベルント・シュレーダー

ドイツ連邦共和国デー-5000ケ  
ルン・シュペー・シユトラーセ  
9

②出願人 スイス・アルミニウム・リミテ  
ッド

スイス国シツピス(番地なし)

②代理人 弁理士 湯浅恭三 外4名

明細書

1. [発明の名称]

結晶アルミナの製造方法

2. [特許請求の範囲]

(1) ホウ素および/またはフッ素を含有する化合物形態の鉱化剤添加のもとに  $\alpha$ - $Al_2O_3$  への転移に要する以上の温度まで水酸化アルミニウム  $Al(OH)_3$  をか焼することによつて結晶アルミナ  $\alpha$ - $Al_2O_3$  を製造する方法において、水酸化アルミニウムが、  $Al_2O_3$  を基準とする比率为 0.1 重量%以下好ましくは 0.05 重量%以下の  $Na_2O$  濃度をもち、かつアンモニウム ( $NH_4^+$ ) を含む鉱化剤を添加されていることを特徴とする結晶アルミナの製造方法。

(2) ホウ素および/またはフッ素を含有する化合物の少くとも 1つがアンモニウムを含むことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の結晶アルミナの製造方法。

(3) ホウ素およびフッ素を含有する化合物が  $NH_4BF_4$  であることを特徴とする特許請求の範

図第(2)項記載の結晶アルミナの製造方法。

- (4) アンモニウム含有鉱化剤が、0.03~1.0 重量%の濃度となる量で水酸化アルミニウムに添加されることを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項ないし第(3)項の 1つに記載の結晶アルミナの製造方法。
- (5) 水酸化アルミニウムが第一工程で予備乾燥され、第二工程で鉱化剤として作用する 1つまたは 2つ以上の化合物添加後にか焼処理に供されることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項ないし第(4)項の少なくとも 1つに記載の結晶アルミナの製造方法。
- (6) 第一工程が好ましくは 200°ないし 550 °の温度範囲、特に好ましくは 400°ないし 550 °の温度範囲で行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第(5)項に記載の結晶アルミナの製造方法。
- (7) 前記第二工程におけるか焼処理の時間が約 1.5 ないし 4.5 時間であることを特徴とする特許請求の範囲第(5)項または第(6)項に記載の結晶

アルミナの製造方法。

- (8) 少なくとも 80% の結晶が 1 ないし  $10 \mu\text{m}$ 、好ましくは 3 ないし  $8 \mu\text{m}$  の大きさであり、かつ D/H の比がせいぜい 2 を示すものであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項ないし第(7)項の少なくとも 1 つに記載の方法によつて製造された結晶アルミナ  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。
- (9) 結晶が本質的に等軸晶系であることを特徴とする特許請求の範囲第(8)項に記載の結晶アルミナ  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。
- (10) 用途がラップ仕上剤およびつや出し研磨剤であることを特徴とする特許請求の範囲第(8)項または第(9)項に記載の結晶アルミナ。
- (11) 用途が特に耐火物工業におけるセラミック特にオキシセラミック製品用の原料であることを特徴とする特許請求の範囲第(8)項または第(9)項に記載の結晶アルミナ。

## 3. [発明の詳細な説明]

産業上の利用分野

本発明は、水酸化アルミニウム  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を

この関連で、特に効果的な鉱化剤は  $\text{NaF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  および  $X(\text{BF}_4)_n$  である。ここで  $X$  は金属元素で特に 1 または 2 の原子価をもつた元素を表わし、 $n$  は  $X$  の原子価を考慮に入れたバランス値である。ドイツ特許出願公告第 1159418 号によれば、炉内気内の 1% 未満のフッ化水素ガスは同じ効果をもつとされている。

この方法でつくられたアルミナは常に個々の粒子が C 軸に垂直な長い寸法を有する板状をなしている。

一定時間当りの処理量または加熱量そしてフッ素化合物の種類や量によって、 $\alpha$ -酸化アルミニウムへの転移温度およびその結晶の大きさや形状は制限された範囲内で変化しうる。しかしながら、これまでこの方法では等軸晶系の  $\alpha$ -アルミナ(コラングム)結晶をつくることはできなかつた。

等軸晶系(しばしば同軸の同軸系、立方晶系、球系、多面体系等の形も用いられる)のアルミナ結晶とは、結晶学上の C 軸に垂直な径 D と C 軸に

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  への転移温度以上にまでか焼し、かつ鉱化剤としてホウ素および/またはフッ化物を含む化合物を添加することを含む結晶アルミナの製造方法に関する。

従来技術

アルミナは通常バイヤー法を用い、大規模につくられる。この方法ではボーキサイトが酸性ソーダ溶液中で溶解され、次いで結晶化工程を経て  $100 \mu\text{m}$  までの大きさの凝聚体形状の水酸化アルミニウムが得られるものである。水酸化アルミニウムはロータリーキルンまたは流動床式炉内でか焼によってアルミナに転化される。この方法ではできるだけ完全に  $\alpha$ -酸化アルミニウムへの転換が行なわれるようすべての努力が払われる。この転換は約  $1200^\circ\text{C}$  から、確実にはそれ以上の高い温度で行なわれる。少量のいわゆるか焼剤すなわち鉱化剤の添加によりその処理温度での  $\alpha$ -酸化アルミニウムへの転移および結晶成長が促進され、そして/または転移温度が低下するものである。

平行な高さ H との比が 1 に近い結晶であると理解されるべきである。

か焼酸化アルミニウムを扱う工業における多くの用途のためには、 $\alpha$ -酸化アルミニウムが通常的にもつ著しい板状性によつて育らされるこの原料の不利点を、その性質を等軸晶系物質のそれに近づけるように変えることによつて克服しておく必要がある。

表面調整、特にポリマー、非鉄金属および貴金属、ガラスおよび半導体物質のような柔らかくあるいは脆い物質をつや出し研磨する場合には、内部にくいこむような傷(たとえば調整剤の鋭いエッジのある薄い小板状結晶によつてつくられるような傷)の発生を極力さける努力が一般にはらわれている。このような高さに対する径の比 D/H の大きい結晶のもつ今 1 つの不利点は、研磨用化合物として時にはラップ仕上およびつや出し研磨用に用いられる場合、結晶が容易に破壊し、不規則形状のカッティングエッジを形成することである。したがつて、例えすべての結晶粒子が、本来の結

特開昭59- 97528(3)

晶形態および特定のカッティングエッジの高い割合にもとづく、一定のカッティング形状を有するような単結晶粒子になつてもそれがもつ所望の利点がある程度失われてしまう。

上記した理由のため、水酸化アルミニウムのか焼きによつてつくられたアルミナ製品はこれまで表面処理技術の領域での用途、たとえば光学の分野での用途を見出しえなかつたものである。

米国特許第4193768号ではコランダム結晶の製造方法が提案されている。この提案はコランダム結晶の微小核を初めの酸化アルミニウム水和物と混合し、次いでコランダムの微小核の上にコランダムを析出させるため出来た混合物を水熱処理し、コランダムの微小粒子を必要な大きさにまで成長させようとするものである。この方法は確かに上記の目的に適した良好な結晶をつくるものであるが、非常に複雑でそれ故経済的なものではない。

発明の開示

それ故に本発明の目的は、特に製造が経済上能

第2工程で炉への直接添加ということで行なわれる。添加が炉へ直接に行なわれる場合には、この添加は向流および／または併流で、すなわちロータリーキルンを用いるときは第1工程からの製品が炉内に供給される側で、および／またはバーナー個所で行なわれる。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  に關し 0.1 % という  $\text{Na}_2\text{O}$  濃度をもつ酸化アルミニウムはサイロ 10 に入れられ、鉱化剤物質はサイロ 11 に入れられる。2工程方法では水酸化物はドライヤー 20 に通され、そこでその結晶水分の大部分が除去される。ドライヤーを出た中間製品は鉱化剤と共に炉 21 に通される。炉 21 からの製品は上記した結晶形態をもつた凝聚コランダムからなつている。この凝聚した粒子は、たとえば粉砕機 30、筒 31 および風篩分離機 32 のような通常手段による分粒により凝聚状態を解かれいろいろな単結晶部分 40 に破碎される。

ドライヤー 20 における脱水のための温度は、あまり重要なものではない。しかしながら約 200

力的なものであり、その少なくとも 80 % の結晶が高々 2 好ましくは 1 という高さに対する径の比 D/H を有し、そして 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  好ましくは 3 ~ 8  $\mu\text{m}$  の大きさを有する主要結晶からなるところの有利な酸化アルミニウムをつくることである。

この目的は、特許請求の範囲第(1)項に記載の本発明の方法によつて達成される。

本製品は、本質的に等軸晶系の形態をなすものとして特徴づけられたものであり、特にその形態上斜方晶系の形状を生成する類似方法によつてつくられる酸化アルミニウムとは異なつてゐる(第2図参照)。

本発明のこれ以上の利点、特徴および詳細は、本発明の実施態様についての以下の記述、および本発明の方法における一連の工程を圖解的に示した第1図と本製品の詳細な工程についての実施例の助けによつて明らかになる。

本方法は、1つまたは2つの工程で実施され得る。後者の場合、鉱化剤の添加は第1工程の予備乾燥品と混合することで行なわれるか、あるいは

以上であるべきで、可能なら 550 °C を越えないようにする。さもなくば重大な製品の再粗粒化が始まることがある。最も好適な温度範囲は大体 250ないし 500 °C の間である。水酸化アルミニウムのドライヤー内を通過する最も好ましい時間は 250 °C で約 3.5 時間で、500 °C では約 1 時間である。

ドライヤー 20 を出た中間製品への鉱化剤の添加は、たとえば不連続的に特定量の鉱化剤と適当な量の中間製品とをミキサー内で強く混合するよう行なうか、炉に入る中間製品に対し計量した量でもつて連續的に供給するかして行なう。この後者の方法でも製品の質が低下することはない。

他方、中間製品の温度を大巾に下げるか、あるいは中間製品をそのまま貯えて完全に常温まで冷却してしまうことは不利である。このような場合、最終製品は塵々乳白色の壊れた結晶となる。

炉 21 はその種類または大きさに関して、特別な要求事項はない。効率上ロータリーキルンは、バーナー個所の最高温度はせいぜい約 1400 °C

## 特開昭59- 97528(4)

で、入口個所での最高温度は約700°Cという方法で操業される。炉長および／または回転速度は処理物が約1.5ないし4.5時間で炉内を通過するのに必要な寸法にすべきである。

鉱化剤が直接添加される、すなわち本方法の单一工程操業における添加が行なわれる場合、ドライヤー20からの中間製品と鉱化剤との十分な混合は、炉入口から1メートル以内のところで行なわれる、すなわち終端の製品は常に均一になつている。

すでに上述したように、鉱化剤は水酸化アルミニウムとともにドライヤー20に添加され、次いでか焼炉21に通されるという方法によつても有効である。この操業形態は単一の加熱設備を用いた通常方法に相当するが、強い水蒸気雰囲気がつくられる領域がドライヤーを採用することによつて著しく減少するところに迷いがある。

## 実施例

0.1～0.03%のNa<sub>2</sub>O(A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に関して)を含む酸化アルミニウムを用い、そしてアンモニウ

ム(NH<sub>4</sub>)を含む鉱化剤物質を用いたいろいろな試験により、大部分が3～8μmの範囲を占める1～10μmの大きさのα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(コランダム)結晶を製造した。結晶は本質的に等軸晶系であり、エルウエル、シエル著「高温溶液からの結晶成長」1975年第219頁("Crystal Growth from High Temperature Solutions" by Elwell and Schell, 1975, page 219)の第5.8d図に示されているものに非常に類似していた。

試験のすべては、長さ6.5mで内径60cmのロータリーキルンを用いて行なわれた。

試験1～5のそれぞれにおいて、出発原料を300kgとし約40kg/時間の割合で供給した。試験1では原料をロータリーキルンに直接供給した。試験2～5ではドライヤーを用い、ドライヤーでの滞留時間は約1時間、ロータリーキルンでのそれは約2.5ないし4.5時間とした。試験1では滞留時間は約3時間であった。

試験1～5の条件および得られた製品の大きさ

およびD/Hを第1表に示した。

第1表

試験番号	か焼	Al(OH) <sub>3</sub> 中Na <sub>2</sub> O濃度(A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の重量%として)	鉱化剤		Al(OH) <sub>3</sub> と鉱化剤との混合	ドライヤー内温度(°C)	最高温度(°C)	第2工程滞留時間(時間)	製品	
			化合物	重量%					結晶の80%の大きさ(μm)	D/H
1	单一工程	0.1	NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	0.1	130°CでAl(OH) <sub>3</sub> 乾燥後	...	1200	2.5	2～4	1.5～2
2	2工程	0.1	NH <sub>4</sub> Cl NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	0.03 0.03	乾燥後	400	1200	4.5	1～4	1～2
3	2工程	0.05	NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	1.0	乾燥前	400	1400	3.5	8～10	1～1.5
4	2工程	0.1	NH <sub>4</sub> F B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.075 0.075	乾燥後	200	1200	2.5	3～5	1.5～2
5	2工程	0.1	NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	0.1	乾燥後	200	1350	3.5	4～6	1～1.5

特開昭59- 97528(5)

結晶は、ラップ仕上とつや出し研磨用途およびセラミック工業における用途に適している。試験5の製品の密度(ドイツ規格DIN53194による)(実験用振動ミルで叢集体を粉碎してから詰めたもの)は $2.200\text{ kg/m}^3$ であった。この値は類似した結晶の大きさで商業上有用なアルミニウム製品のそれよりも約40%高い。

すべての試験において、か焼の終った製品はX線研究によつて期待されたように、ほとんどがコランダム $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみからなることが示された。 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結 $200$ (CuK,  $d = 1.13\text{ \AA}$ )はすべてのサンプルにおいて微弱で漸く見得るのみであった。別に結晶に不均質なところはなかつた。この $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 回折線はすべてシャープで欠陥のない結晶のしるしであると判断された。第2図は試験2からのサンプルを6000倍の倍率で示したものである。

酸化アルミニウム処理工業すなわちセラミック特にオキシ・セラミック工業また耐火物製品の製造においては、出来るだけ密度を高く詰め込める

材料を求める一般的な要望がある。本発明による方法によつてつくられる製品はこの分野向けとして例外なく十分に好適なものである。

#### 4. [ 図面の簡単な説明 ]

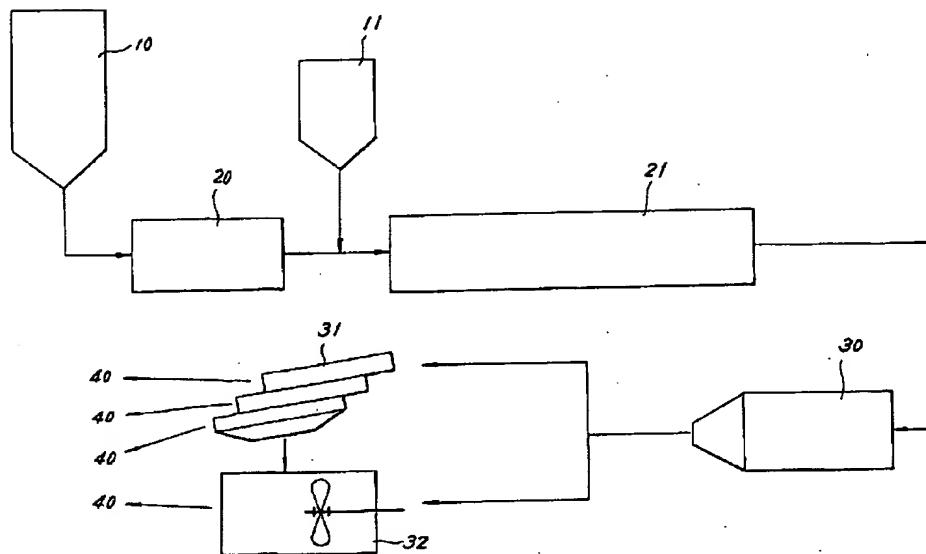
第1図は、本発明の方法を幽解的に示した工程図である。

第2図は、本発明の実施例における製品サンプルの6000倍拡大写真である。

10, 11 … サイロ、20 … ドライヤー、21 … か焼炉、30 … 粉碎機、31 … 電極、32 … 風扇分離機、40 … 単結晶粒子

特許出願人 スイス・アルミニウム・リミテッド  
代理人 井理士 清 浩 三  
(外4名)

第1図



特開昭59- 97528(6)

手 続 補 正 書 (方式)

昭和58年12月~~26~~日

特許庁長官 若杉和夫 殿

Fig. 2



1. 事件の表示

昭和58年特許願第154742号

2. (説明)の名称  
著者

結晶アルミナの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所

名称 スイス・アルミニウム・リミテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビル 206号室

氏名 (2770) 弁理士 渡辺恭三

5. 補正命令の日付 昭和58年11月29日(発送日)

6. 補正の対象

明細書の〔図面の簡単な説明〕の欄

7. 補正の内容

明細書第15頁7~8行目「第2図は、……拡大写真である」とある記載を次の通り訂正する。

「第2図は、本発明の実施例における $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 製品サンプルの結晶構造を示す600倍拡大写真である。」